



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 090 995  
A1

⑫ EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 83102761.0

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: A 23 K 1/175

⑭ Anmeldetag: 21.03.83

⑩ Priorität: 02.04.82 DE 3212325

⑪ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.10.83 Patentblatt 83/41

⑫ Erfinder: Cremer, Josef, Dr.  
Karl-Schurz-Strasse 6  
D-5030 Hürth(DE)

⑬ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑫ Erfinder: Haas, Hans, Dr.  
Bünnagelring 17  
D-5351 Swisttal(DE)

⑫ Erfinder: Schulte, Friedrich, Dr.  
An den Kiefern 6  
D-5353 Mechernich(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung eines granulierten Futtermittel-Phosphates.

⑰ Zur Herstellung eines granulierten, aus den Phosphaten des Natriums, Magnesiums und Calciums bestehenden Futtermittel-Phosphates trägt man Phosphorsäure, Dolomit und Natronlauge in eine langgestreckte Reaktionszone ein. Dabei verwendet man Dolomit mit einer Korngröße kleiner als 0,1 mm, Phosphorsäure mit einer Konzentration von 40 bis 70 Gewichts% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Natronlauge mit einer Konzentration von 50 bis 80 Gewichts% NaOH. Die Phosphorsäure mit einer Temperatur von 50 bis 120°C und den Dolomit trägt man am Anfang der Reaktionszone in diese ein. Die Natronlauge mit einer Temperatur von 60 bis 140°C setzt man an einem Punkt der Reaktionszone, welchen die Mischung aus Dolomit und Phosphorsäure nach 0,5 bis 3 Minuten erreicht und über eine Strecke von höchstens 5 % der Länge der Reaktionszone dieser Mischung zu. Unter ständigem Durchmischen bewegt man den Dolomit, die Phosphorsäure und die Natronlauge durch die Reaktionszone hindurch und lässt reagieren. Schließlich siebt man Granalien mit einer Korngröße von 0,5 bis 2,5 mm ab.

A1  
995 090 EP

5        Verfahren zur Herstellung eines granulierten  
            Futtermittel-Phosphates

10      Die vorliegende Patentanmeldung betrifft ein Verfahren  
            zur Herstellung eines granulierten, aus den Phosphaten  
            des Natriums, Magnesiums und Calciums bestehenden Futt-  
            ermittel-Phosphates durch Eintragen von Phosphorsäure,  
            Dolomit und Natronlauge in eine langgestreckte Reaktions-  
15      zone, wobei man den Dolomit mit einer Korngröße kleiner  
            als 0,1 mm und die Phosphorsäure am Anfang der Reaktions-  
            zone in diese einträgt, und wobei man an einem Punkt der  
            Reaktionszone, welchen die Mischung aus Dolomit und Phos-  
            phorsäure nach 0,5 bis 3 Minuten erreicht, dieser Mischung  
20      die Natronlauge zusetzt, und wobei man den Dolomit, die  
            Phosphorsäure und die Natronlauge unter ständigem Durch-  
            mischen durch die Reaktionszone hindurchbewegt und rea-  
            gieren lässt.

25      Aus der DE-PS 1 226 994 ist ein Verfahren zur Herstellung  
            eines aus Natrium-, Magnesium- und gegebenenfalls Calcium-  
            orthophosphat bestehenden Salzgemisches bekannt, wobei man  
            Orthophosphorsäure, Natronlauge, Magnesiumoxid und gege-  
            benenfalls Calciumoxid während eines 10 bis 45 Minuten  
30      dauernden ständigen Mischens über eine Mischstrecke fort-  
            bewegt. Magnesiumoxid und gegebenenfalls Calciumoxid, wel-  
            che eine Korngröße von weniger als 0,1 mm aufweisen, wer-  
            den dabei zusammen mit der Orthophosphorsäure am Anfang  
            der Mischstrecke und die Natronlauge kurz dahinter aufge-  
35      geben. Schließlich wird das erhaltene Salzgemisch einer  
            Mahltrocknung unterworfen.

Beim Verfahren zur Herstellung eines Tierfuttermittels nach der DE-PS 1 817 127 trägt man Dolomit und Phosphorsäure am Anfang einer langgestreckten Reaktionszone ein, während man die Natronlauge an einem Punkt der Reaktionszone zusetzt, welche die Mischung aus Dolomit und Phosphorsäure nach 0,5 bis 3 Minuten erreicht. Aus dem leicht krümeligen Produkt werden die Agglomerate, welche größer als 3 mm sind, entnommen, zerkleinert und wieder zugesetzt. Dann läßt man das krümelige Produkt bei mindestens 60 % Luftfeuchte und erhöhter Temperatur unter ständiger Bewegung garen. Schließlich wird das Produkt einer Mahltrocknung unterworfen und der Feinanteil kleiner als 40/ $\mu$  weitgehend entfernt.

Nachteilig ist bei den bekannten Verfahren, daß sie das Endprodukt in Form eines Pulvers liefern. Einerseits ist dadurch eine Staubbelästigung gegeben, während andererseits die fortschreitende Verwendung von Fütterungsmaschinen Futtermittelphosphate in Form stabiler Granulien erfordert. Es läßt sich zwar, wenn auf die Mahltrocknung zugunsten einer einfachen Trocknung verzichtet wird, beim zuletzt genannten Verfahren aus dem getrockneten Produkt ein Granulat der Korngröße 0,5 bis 2,5 mm absieben. Jedoch ist einerseits der Anteil des Granulates mit weniger als 25 % gering, während andererseits die Granulien wegen ihrer porösen Struktur nicht die erforderlichen Festigkeitswerte aufweisen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines aus den Phosphaten des Natriums, Magnesiums und Calciums bestehenden Futtermittel-Phosphates durch Eintragen von Phosphorsäure, Dolomit und Natronlauge in eine langgestreckte Reaktionszone anzugeben,

wobei ein großer Mengenanteil des Futtermittel-Phosphates in Form von abriebfesten Granalien anfällt. Das wird erfahrungsgemäß dadurch erreicht, daß

- 5      a) die Phosphorsäure eine Konzentration von 40 bis 70 Gewichts%  $P_2O_5$  und die Natronlauge eine Konzentration von 50 bis 80 Gewichts% NaOH aufweist,
- 10     b) die Phosphorsäure mit einer Temperatur von 50 bis  $120^{\circ}C$  und die Natronlauge mit einer Temperatur von 60 bis  $140^{\circ}C$  in die Reaktionszone eingetragen wird,
- 15     c) die Natronlauge über eine Strecke von höchstens 5 % der Länge der Reaktionszone der Mischung aus Dolomit und Phosphorsäure zugesetzt wird und
- 20     d) man Granalien mit einer Korngröße von 0,5 bis 2,5 mm absiebt.

25     Das Verfahren gemäß der Erfindung kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- e) die Phosphorsäure eine Konzentration von 50 bis 60 Gewichts%  $P_2O_5$  aufweist;
- f) die Natronlauge eine Konzentration von 55 bis 75 Gewichts% NaOH aufweist;
- 30     g) die Phosphorsäure mit einer Temperatur von 70 bis  $90^{\circ}C$  eingetragen wird;
- h) die Natronlauge mit einer Temperatur von 80 bis  $100^{\circ}C$  eingetragen wird;

35     i) die Natronlauge über eine Strecke von 2 bis 4 % der

Länge der Reaktionszone zugesetzt wird.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Futtermittel-Phosphat, welches aus der langgestreckten Reaktionszone ohne weitere Trocknung entnommen wird, entspricht in seiner analytischen Zusammensetzung einschließlich des Wassergehaltes dem Endprodukt nach dem Verfahren gemäß der DE-PS 1 817 127, welches eine Trocknungsstufe durchlaufen hat.

Mit dem Verfahren gemäß der Erfindung wird ein Futtermittel-Phosphat erhalten, welches zu 50 bis 70 % aus Granalien mit einer Korngröße von 0,5 bis 2,5 mm besteht. Die Granalien sind abriebfest und lagerstabil.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren anfallende Über- und Unterkorn wird gemahlen und als Pulver einer Verwendung zugeführt.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung werden zwei Prozeßschritte eingespart, nämlich die Garung und die Trocknung.

In den folgenden Beispielen wird die Abriebfestigkeit der Granalien wie folgt bestimmt:

30 g Granalien mit Korngrößen von 0,5 bis 2,5 mm werden in einer exzentrisch bewegten Porzellan-Kugelmühle mit einem Volumen von 350 ml unter Verwendung von zwei Vollgummikugeln (30 mm Ø) behandelt, wobei die Kugelmühle entweder 5 oder 15 Minuten in Bewegung gehalten wird. Anschließend wird mit einem Sieb der Maschenweite 0,5 mm der Feinkornanteil (<0,5 mm) abgetrennt und der auf dem Sieb verbleibende Granalienanteil gewogen.

### Beispiel 1 (Stand der Technik)

Am Anfang der Reaktionszone eines Doppelwellengranulators werden 16,1 Gewichtsteile pro Stunde weichgebrannter Dolomit ( $\text{CaO} : \sim 54\%$ ,  $\text{MgO} : \sim 36\%$ ) und 141,8 Gewichtsteile pro Stunde Phosphorsäure ( $19,6\% \text{P}_2\text{O}_5$ ; Temperatur:  $45^\circ\text{C}$ ) aufgegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden erfolgt die Zugabe von 29,1 Gewichtsteilen pro Stunde Natronlauge (49 % NaOH; Temperatur:  $30^\circ\text{C}$ ) über eine Strecke von 15 % der Länge der Reaktionszone. Nach Trocknung des Reaktionsproduktes wird der Körnungsbereich 0,5 bis 2,5 mm abgesiebt, wobei 23 % Granalien anfallen.

Bei der Bestimmung der Abriebfestigkeit dieser Granalien resultieren nach einem Betrieb der Kugelmühle von 5 Minuten 76 % und von 15 Minuten 65 % abriebfeste Granalien.

### Beispiel 2 (gemäß der Erfindung)

Am Anfang der Reaktionszone eines Doppelwellengranulators werden 16,1 Gewichtsteile pro Stunde weichgebrannter Dolomit ( $\text{CaO} : \sim 54\%$ ,  $\text{MgO} : \sim 36\%$ ) und 53,4 Gewichtsteile pro Stunde Phosphorsäure ( $52\% \text{P}_2\text{O}_5$ ; Temperatur:  $80^\circ\text{C}$ ) aufgegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden erfolgt die Zugabe von 22,2 Gewichtsteilen pro Stunde Natronlauge (65 % NaOH; Temperatur:  $90^\circ\text{C}$ ) über eine Strecke von 3 % der Länge der Reaktionszone. Aus dem Reaktionsprodukt wird der Körnungsbereich 0,5 bis 2,5 mm abgesiebt, wobei 62 % Granalien anfallen.

Bei der Bestimmung der Abriebfestigkeit dieser Granalien resultieren nach einem Betrieb der Kugelmühle von 5 Minuten 98 % und von 15 Minuten 97 % abriebfeste Granalien.

### Beispiel 3 (gemäß der Erfindung)

Am Anfang der Reaktionszone eines Doppelwellengranulators werden 16,1 Gewichtsteile pro Stunde weichgebrannter Dolomit ( $\text{CaO} : \sim 54\%$ ,  $\text{MgO} : \sim 36\%$ ) und 47,1 Gewichtsteile pro Stunde Phosphorsäure (59 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Temperatur:  $92^\circ\text{C}$ ) aufgegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden erfolgt die Zugabe von 24,1 Gewichtsteilen pro Stunde Natronlauge (60 % NaOH; Temperatur:  $79^\circ\text{C}$ ) über eine Strecke von 2 % der Länge der Reaktionszone. Aus dem Reaktionsprodukt wird der Körnungsbereich 0,5 bis 2,5 mm abgesiebt, wobei 58 % Granalien anfallen.

Bei der Bestimmung der Abriebfestigkeit dieser Granalien resultieren nach einem Betrieb der Kugelmühle von 5 Minuten 97 % und von 15 Minuten 95 % abriebfeste Granalien.

### Beispiel 4 (gemäß der Erfindung)

Am Anfang der Reaktionszone eines Doppelwellengranulators werden 16,1 Gewichtsteile pro Stunde weichgebrannter Dolomit ( $\text{CaO} : \sim 54\%$ ,  $\text{MgO} : \sim 36\%$ ) und 57,9 Gewichtsteile pro Stunde Phosphorsäure (48 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Temperatur:  $75^\circ\text{C}$ ) aufgegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden erfolgt die Zugabe von 19,2 Gewichtsteilen pro Stunde Natronlauge (75 % NaOH; Temperatur:  $105^\circ\text{C}$ ) über eine Strecke von 4 % der Länge der Reaktionszone. Aus dem Reaktionsprodukt wird der Körnungsbereich 0,5 bis 2,5 mm abgesiebt, wobei 61 % Granalien anfallen.

Bei der Bestimmung der Abriebfestigkeit dieser Granalien resultieren nach einem Betrieb der Kugelmühle von 5 Minuten 98 % und von 15 Minuten 96 % abriebfeste Granalien.

5           Verfahren zur Herstellung eines granulierten  
             Futtermittel-Phosphates

10          Patentansprüche:

1) Verfahren zur Herstellung eines granulierten, aus den Phosphaten des Natriums, Magnesiums und Calciums bestehenden Futtermittel-Phosphates durch Eintragen von

15          Phosphorsäure, Dolomit und Natronlauge in eine langgestreckte Reaktionszone, wobei man den Dolomit mit einer Korngröße kleiner als 0,1 mm und die Phosphorsäure am Anfang der Reaktionszone in diese einträgt, und wobei man an einem Punkt der Reaktionszone, welchen die Mischung aus Dolomit und Phosphorsäure nach 0,5 bis 5 Minuten erreicht, dieser Mischung die Natronlauge zusetzt, und wobei man den Dolomit, die Phosphorsäure und die Natronlauge unter ständigem Durchmischen durch die Reaktionszone hindurchbewegt und reagieren läßt,

20          dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Phosphorsäure eine Konzentration von 40 bis 70 Gewichts%  $P_2O_5$  und die Natronlauge eine Konzentration von 50 bis 80 Gewichts% NaOH aufweist,

30          b) die Phosphorsäure mit einer Temperatur von 50 bis  $120^{\circ}C$  und die Natronlauge mit einer Temperatur von 60 bis  $140^{\circ}C$  in die Reaktionszone eingetragen wird,

c) die Natronlauge über eine Strecke von höchstens 5 % der Länge der Reaktionszone der Mischung aus Dolomit und Phosphorsäure zugesetzt wird und

5 d) man Granalien mit einer Korngröße von 0,5 bis 2,5 mm absiebt.

10 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorsäure eine Konzentration von 50 bis 60 Gewichts%  $P_2O_5$  aufweist.

15 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Natronlauge eine Konzentration von 55 bis 75 Gewichts% NaOH aufweist.

20 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorsäure mit einer Temperatur von 70 bis  $90^{\circ}\text{C}$  eingetragen wird.

25 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Natronlauge mit einer Temperatur von 80 bis  $100^{\circ}\text{C}$  eingetragen wird.

6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Natronlauge über eine Strecke von 2 bis 4 % der Länge der Reaktionszone zugesetzt wird.

Ahli



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0090995**  
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2761

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)		
D, X	DE-C-1 817 127 (KNAPSACK AG) * Anspruch 1 * & ER-A1-2 027 217  ---	1	A 23 K 1/175		
A	DE-B-2 110 759 (KNAPSACK AG)  * Beispiel 1, Anspruch 1 *				
A	DE-A-1 692 434 (GUANO-WERKE AG)  * Anspruch 1 *  -----				
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)					
A 23 K 1/00					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort <b>BERLIN</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>20-06-1983</b>	Prüfer <b>SCHULTZE D</b>			
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					

A 23 K

B 01 J

Ans.nr.: 1492/83

Indleveret: 30 mar 1983

Løbedag: 30 mar 1983

Alm. tilgængelig: 03 okt 1983

Prioritet: 02 apr 1982 DE 3212325

\*HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Frankfurt/Main, DE.

Opfinder: Josef \*Cremer; DE, Hans \*Haas; DE, Friedrich \*Schulte; DE.

Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

Fremgangsmåde til fremstilling af et granuleret fodermiddel-phosphat

#### S A M M E N D R A G

1492-83

Til fremstilling af et granuleret, af phosphaterne af natrium, magnesium og calcium bestående fodermiddel-phosphat indføres phosphorsyre, dolomit og natriumhydroxidopløsning i en langstrakt reaktionszone. Der anvendes herved dolomit med en kornstørrelse mindre end 0,1 mm, phosphorsyre med en koncentration på fra 40 til 70 vægtprocent  $P_2O_5$  og natriumhydroxidopløsning med en koncentration på fra 50 til 80 vægtprocent NaOH. Phosphorsyren med en temperatur på fra 50 til  $120^{\circ}\text{C}$  samt dolomitten indføres i reaktionszonen ved dennes begyndelse. Natriumhydroxidopløsningen med en temperatur på fra 60 til  $140^{\circ}\text{C}$  sættes ved et punkt i reaktionszonen, der når af blandingen af dolomit og phosphorsyre efter 0,5 til 3 minutter, og over en strækning på højst 5% af reaktionszonens længde, til blandingen. Under stadig gennemblanding fremføres dolomitten, phosphorsyren og natriumhydroxidopløsningen gennem reaktionszonen og får lov at reagere deri, og der fra-

sigtes til slut granulat med en kornstørrelse på 0,5 til 2,5 mm.

Granulatet udviser en høj grad af slidstyrke og er opbevaringsstabil. Endvidere undgås der ved fremgangsmåden en tørringsproces.